

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 68.794

N° 1.486.243

Classification internationale :

C 07 c // C 07 f

Procédé pour la fabrication de diamides de l'acide chromotrope, ainsi que les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED résidant en Tchécoslovaquie.

Demandé le 8 juillet 1966, à 15^h 39^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 mai 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 25 du 23 juin 1967.)

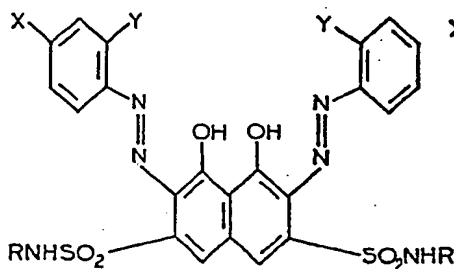
(Demande de brevet déposée en Tchécoslovaquie le 8 juillet 1965, sous le n° 4.367/65, aux noms de MM. Bretislav BUDESINSKY et Karel HAAS.)

Les dérivés mono-phényl-azo-2 et diphenyl-azo-2,07 de l'acide chromotrope sont connus comme étant des réactifs colorimétriques de métaux excellents, qui peuvent être utilisés avant tout pour des déterminations spectrophotométriques très sensibles d'une série d'ions métalliques comme UO_2^{2+} , U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Y^{3+} de cations trivalents du lanthane de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , ainsi que dans de nombreux cas pour une indication visuelle lors de titrages complexométriques. Dans la première et la principale de ces utilisations, c'est-à-dire dans la spectrophotométrie, il y a cependant dans ces matières un certain défaut qui consiste en ce qu'elles ne sont utilisables qu'en solutions aqueuses ou en mélanges homogènes aqueux-organiques, alors que leur emploi comme moyen d'extraction en phase non aqueuse est presque exclu, par suite de la présence de groupes sulfone hydrophiles dans la molécule de l'acide chromotrope. On a bien établi qu'en utilisant des amines à haut poids moléculaire à au moins 10 à 12 atomes de carbone, par exemple le diphenyl guanidine, avec les groupes sulfones peuvent être formés des sels sous une forme où les complexes de ces matières avec UO_2^{2+} peuvent être extraits. Cependant, cette méthode n'a pas connu une grande extension, parce que déjà pour des cations trivalents ou tétravalents, l'extraction se produit d'une façon peu satisfaisante.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et concerne à cet effet un procédé pour la fabrication de diamides des dérivés diphenyl-azo-2,7 de l'acide chromotrope de formule générale 1 :

(Voir formule colonne ci-contre)

procédé caractérisé par ce qu'on introduit des solutions d'amines primaires diazotées de formule générale $\text{C}_6\text{H}_5\text{XYNH}_2$, dans laquelle X et Y ont à même signification que dans la formule 1, en



un excès de 2 à 5 fois, dans la solution refroidie de diverses diamides substituées de l'acide chromotrope dans l'eau et des bases organiques où les substituants R sont les mêmes que dans la formule 1 et les dites solutions, refroidies à -3°C à -0°C , contiennent une suspension d'hydroxyde ou d'oxyde de calcium en excès, ce qui permet d'obtenir des agents d'extraction en phase non aqueuse.

Suivant une caractéristique de l'invention, on utilise des produits dans lesquels Y, X et R représentent l'un des groupes suivants :

Y : $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$

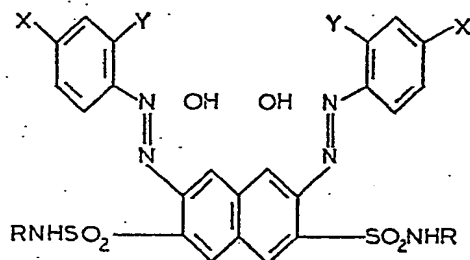
X : $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$

R : $-\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

L'invention concerne également les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

Conformément à l'invention, on a maintenant réussi à bien écarter l'hydrophilie des groupes sulfones, par transformation en sulfonamides qui sont bien solubles dans une série de solvants. Le couplage des diamides de l'acide chromotrope avec les sels diazo ne se produit pas beaucoup plus mal que le couplage de l'acide chromotrope lui-même.

Les di azo-2,7 dérivés de la diamide de l'acide chromotrope qui prennent naissance, et qui ont pour formule générale :



dans laquelle :

Y = AsO_3H_2 , $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$

X = H, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$

R = H, $-(\text{CH}_2)_{17}$ CH_3 , C_6H_5

sont des réactifs excellents, extractifs, et spectrophotométriques pour la détermination de l'yttrium, du lanthane, de l'uranium, du thorium, du zirconium, de l'hafnium, du baryum, du strontium et du cuivre.

La diazotation des amines primaires correspondantes, de formule générale $\text{C}_6\text{H}_5\text{XYNH}_2$, où X et Y ont les significations ci-dessus, est conduite de la manière habituelle. La solution des sels de diazonium produits, refroidie à -5°C — 0°C , est avec agitation et refroidissement dans les solutions des diamides substituées de l'acide chromotrope (R ayant la signification ci-dessus) introduite dans de l'eau ou des bases organiques (en rapports volumétriques compris entre 5/1 et 1/1. Ces solutions sont refroidies à -3°C — 0°C . Elles contiennent un excès d'une suspension d'hydroxyde ou d'oxyde de calcium.

Les sels diazo doivent être utilisés en un excès de 5 fois par rapport à la diamide, parce que la formation des colorants bis azo est difficile, en particulier dans le cas de substituants X, Y, R, plus volumineux, afin d'empêcher une rapide décomposition de l'excès en sels de diazonium, on doit travailler à la plus basse des températures indiquées ci-dessus. A des températures inférieures à -3°C , on arrive à un « figement » indésirable du mélange réactionnel. Comme les diamides ne sont pas très stables dans des solutions fortement alcalines, on doit éviter l'alcalinité par une acidification, immédiatement après l'achèvement de la réaction. Les 2,7 diphényl-azo 2,7 dérivés de la diamide de l'acide chromotrope produits sont généralement assez solubles dans tous les solvants, de telle sorte que les impuretés éventuelles, telles que la diamide originelle non réagissante, le colorant 2-monophényl-azo, l'acide chromotrope, libéré, le chlorure de calcium, ou les produits de décomposition de la diazotation des dérivés ortho-substitués de l'aniline, sont éliminés par le passage dans la solution.

Dans les exemples qui suivent, on a choisi les désignations habituelles des matières connues avec des groupes sulfones libres. La signification des abréviations est la suivante :

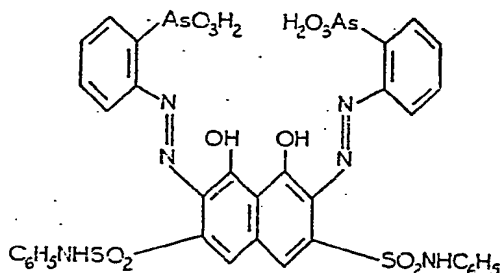
DA : Diamide ;

DAL : Dianilide ;

DODA : Dioctadécylamide.

Le procédé de l'invention est décrit à titre non limitatif dans les exemples ci-dessous.

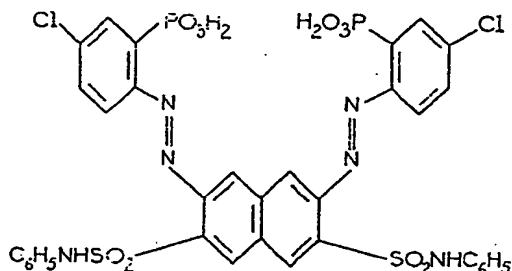
Exemple 1. — Diarsonazo Dal (formule II) :



On a pulvérisé finement 8,7 g (0,04 mol) d'acide anilin-0-arsonique et on les a mis en suspension dans un mélange de 30 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. On a refroidi à -5°C et diazoté en agitant avec une solution de 2,8 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau, en faisant attention à ce que la température ne dépasse pas -1°C . On a alors placé le mélange pendant 10 minutes dans un réfrigérateur, en même temps qu'on préparait une solution de 4,7 g (0,01 mol) de dianilide de l'acide chromotrope dans 20 ml de pyridine et 200 ml d'eau. Dans cette solution, on a introduit 6 g de chaux finement moulue, libre de carbonate ; on a refroidi rapidement le mélange en l'agitant à -2°C — -3°C (à une température inférieure, on arrive à une séparation de la dianilide) ; et à cette température, on a versé goutte à goutte, en agitant, la solution de sel diazo. Lors de la réaction, le mélange ne doit pas trop mousser (le moussage intervient, soit lors d'une intervention trop rapide de la solution du sel diazo, soit lors d'un refroidissement insuffisant et d'une agitation). Le mélange doit aussitôt revêtir la couleur caractéristique rouge cardinal. L'allure de la réaction peut être contrôlée en introduisant une goutte de mélange réactionnel dans 5 ml (0,5 mol) d'acide chlorhydrique. Après qu'on ait secoué avec 5 ml de n-butanol, le colorant doit passer en quelques secondes dans la phase organique et après qu'on ait secoué avec une goutte de 0,01 M de nitrat d'uranyle, la couleur primitive rouge violet de la phase organique doit passer rapidement en bleu vert. Après qu'on ait porté la totalité de la solution du sel de diazonium à une température de -3°C — 0°C , la solution a été acidifiée en l'agitant avec 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. On a aussitôt séparé la lessive mère du précipité ; on a lavé celui-ci avec 20 ml d'eau froide, et on l'a séché pendant 24 heures dans un dessiccateur sur du pentoxyde de phosphore. Alors on a mis en suspension le précipité dans 200 ml d'éthanol à 96-99 % ou d'acétone, puis

on a cuit pendant 10 minutes sous le réfrigérateur à reflux. Après un refroidissement partiel, on a essoré rigoureusement et lavé avec 20 ml du même solvant. On a enfin séché pendant 1 à 3 jours dans l'air en un endroit dépoussiéré. On a obtenu 4 g du produit voulu, soit 43 % de rendement théorique.

Exemple 2. — Dichlorodiphosphonazo DAL (formule III) :



On a mis en suspension, dans 20 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, 6,2 g (0,03 mol) d'acide -amino-2-chlorphényl phosphonique. On a refroidi à -5°C et diazoté en agitant avec une solution de 2,1 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau, de telle sorte que la température ne dépasse pas -1°C . On a procédé ensuite comme dans l'exemple 1. Pour acidifier la solution de pyridine du colorant, on a utilisé, au lieu de 50 ml, 300 ml d'acide chlorhydrique concentré qu'on a versé goutte à goutte dans la solution réactionnelle dans les mêmes conditions de température. On a obtenu 3,5 g du produit final, soit 39 % du rendement théorique.

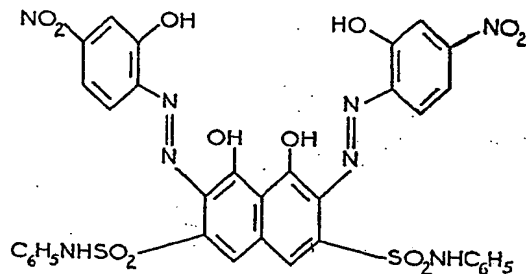
Exemple 3. — Diméthyldisulfonazo DAL (formule IV) :

(Voir formule colonne ci-contre)

On a dissous, dans 35 ml (1 M) de déhydroxyle de sodium, 5,6 g (0,03 mol) d'acide p-toluidine-sulfonique; on a ajouté à la solution froide 2,1 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau. Puis on a versé goutte à goutte avec agitation

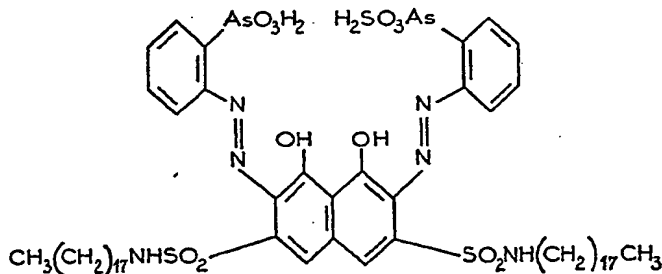
cette solution dans 15 ml d'acide chlorhydrique 1/1 (en volume) refroidi à -3°C . La température ne devait pas dépasser -1°C . On a alors préparé la solution du sel diazo. Puis on a opéré comme dans l'exemple 1. Le contrôle de la réaction cependant a été effectué en secouant avec une solution du colorant dans le n-butanol avec 5 ml (0,01M) de chlorure de baryum. La coloration rouge violet primitive de la phase organique devait tourner au bleu violet. On a obtenu 3,5 g du produit final soit 40 % du rendement théorique.

Exemple 4. — Dinitro dihydroxyazo DAL (formule V) :



On a mis en suspension dans un mélange de 20 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 20 ml d'eau, 6,1 g (0,04 mol) de 0-hydroxy-p-nitro-aniline finement moulu; on a refroidi à -5°C puis on a procédé comme dans l'exemple 1. On a obtenu 2,5 g du produit final, soit 31 % du rendement théorique.

Exemple 5. — Diarsonazo DODA (formule VI) :



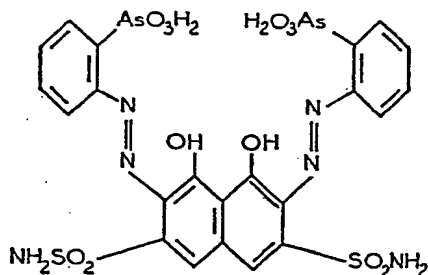
On a mis en suspension dans un mélange de 30 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, 8,7 g (0,04 mol) d'acide anilin-0-arsonique finement broyé. On a refroidi à -5°C , puis diazoté en agitant avec une solution de 2,8 g de nitrite de sodium dans 10 ml d'eau. On opérait de telle

façon que la température ne dépasse pas -1°C . On a alors placé le mélange réactionnel pendant 10 minutes dans un réfrigérateur et préparé en même temps une solution de 8,2 g (0,01 mol) de di-octodécylamide de l'acide chromatropique dans 50 ml de pyridine et 200 ml d'eau. On a alors

[1.486.243]

opéré comme dans l'exemple 1, avec toutefois cette différence que pour acidifier, on a utilisé 100 ml d'acide chlorhydrique concentré. On a obtenu 5,1 g du produit final soit 40 % du rendement théorique.

Exemple 6. — Diarsonazo DA (formule VII) :



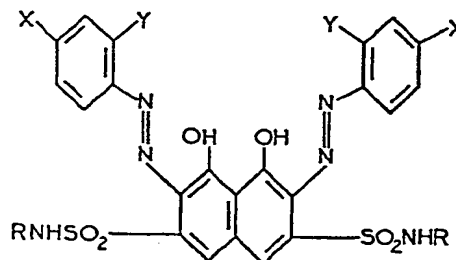
On a comme dans l'exemple 1, préparé 8,7 g (0,04 mol) d'acide aniline-0-arsonique. Toutefois, au lieu de la dianilide de l'acide chromotrope on a utilisé 3,2 g (0,01 mol) de la diamide de cet acide. On a obtenu 3,1 g de produit final, soit 40 % du rendement théorique.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés pour lesquels on pourra prévoir d'autres variantes sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention s'étend notamment aux caractéristiques ci-après et à leurs diverses combinaisons possibles :

1° Procédé pour la fabrication de diamides des dérivés diphényl-azo-2,7 de l'acide chromotrope de formule générale 1 :



procédé caractérisé par ce qu'on introduit des solutions d'amides primaires diazotées de formule générale $C_6H_5XYNH_2$ dans laquelle X et Y ont la même signification que dans la formule 1, en un excès de 2 à 5 fois, dans la solution refroidie de diverses diamides substituées de l'acide chromotrope dans l'eau et des bases organiques où les substituants R sont les mêmes que, dans la formule 1 et les dites solutions, refroidies à $-3^{\circ}C$ — $0^{\circ}C$, contiennent une suspension d'hydroxyde ou d'oxyde de calcium en excès, ce qui permet d'obtenir des agents d'extraction en phase non aqueuse.

2° On utilise des produits dans lesquels Y, X et R représentent l'un des groupes suivants :

Y : $—AsO_3H_2$, $—PO_3H_2$, $—SO_3H$, $—OH$

X : $—H$, $—Cl$, $—CH_3$, $—NO_2$

R : $—H$, $—(CH_2)_{17}CH_3$, $—C_6H_5$

3° On utilise comme solution aqueuse de bases organiques, une solution de 20 à 50 % (en volume) de pyridine, de chinoline ou de leurs dérivés alkyle.

4° Les produits conformes à ceux obtenus par le présent procédé ou procédé similaire.

Société dite :

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VED

Par procuration :

BERT & DE KERAVENTANT

